PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-305489

(43)Date of publication of application: 05.11.1999

(51)Int.CI.

G03G 9/097 GO3G 9/08 GO3G 9/087 9/113 GO3G

(21)Application number: 10-131048

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing:

24.04.1998

(72)Inventor: WATANABE KAZUTO

IWAMOTO YASUTAKA

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND TWO-COMPONENT DEVELOPER **USING THE TONER**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide toner whose rise in electrification is quick and whose lowering of the electrification amount of developer with the lapse of time is restrained by specifying the relation of the storage

elastic modulus of binder resin and charge control resin.

SOLUTION: The storage elastic modulus G' of the binder resin and the charge control agent consisting of resin having an electrifiable functional group at 150° C satisfies relation expressed by an expression; Log10(G'B)-Log (G'C)≥0.5. In the expression, G'B and G'C respectively mean the storage elastic modulus of the binder resin and the charge control agent at 150° C. When the loss elastic modulus G" of the binder resin and the change control agent consisting of the resin having the electrifiable functional group at 150° C satisfies relation expressed by an expression, |Log10(G"B)−Log(G"C)|≤0.5, the toner which has sufficient electrification amount, whose electrification amount distribution is sharp and by which fogging at the time of consecutive copying is reduced is obtained. In the expression, G"B and G"C respectively mean the loss elastic modulus of the binder resin and the charge control agent at 150° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[Claim 1] An electrostatic charge image development toner containing a binder resin, a coloring matter, and a charge control agent as the major components, characterized by that the charge control agent is a resin having an electrostatic build-up functional group, and moreover, a storage elastic modulus G' at 150°C in the binder resin and the charge control agent has a relationship with respect to the following formula (1):

[Numerical Formula 1]

wherein G'_B: storage elastic modulus of the binder resin at 150°C,

G'_C: storage elastic modulus of the charge control agent at 150°C.

[Claim 2] An electrostatic charge image development toner containing a binder resin, a coloring matter, and a charge control agent as the major components, characterized by that the charge control agent is a resin having an electrostatic build-up functional group, and moreover, a storage elastic modulus G" at 150°C in the binder resin and the charge control agent has a relationship with respect to the following formula (2):

[Numerical Formula 2]

wherein G"_B: storage elastic modulus of the binder resin at 150°C,

 $\rm G''_{\rm C}$: storage elastic modulus of the charge control agent at 150°C.

[Claim 3] An electrostatic charge image development toner containing a binder resin, a coloring matter, and a charge control agent as the major components, characterized by that the charge control agent is a resin having an electrostatic build-up functional group, and moreover a storage elastic modulus G' and a storage elastic modulus G" at 150°C in the binder resin

and the charge control agent satisfy at the same time relationships with respect to the following formulae (1) and (2):

[Numerical Formula 1]

[Numerical Formula 2]

wherein G'_B, G'_C, G"_B, and G"_C, have the same meanings as those defined above.

[Claim 4] An electrostatic charge image development toner wherein the resin having the electrostatic build-up functional group as claimed in any one of claims 1 to 3 contains a monomer unit represented by the following general formula (I):

[Chemical Formula 1]

wherein R^1 to R^5 , X, and A^2 are those designated as follows.

 R^1 : H or C_1 to C_3 alkyl group,

 R^2 : a bonding section composed of C_1 to C_{10} straight chain or branched hydrocarbon,

 R^3 to R^5 : C_1 to C_{10} alkyl group or alkenyl group,

X: 0

О

-CO-

or

-CNH-

A⁻: anion.

[Claim 5] An electrostatic charge image development toner wherein the resin having the electrostatic build-up functional group as claimed in any one of claims 1 to 3 contains a monomer unit represented by the following general formula (II):

[Chemical Formula 2]

wherein R^1 to R^2 , and X are those designated as follows.

 R^1 : H or C_1 to C_3 alkyl group,

 R^2 : a bonding section composed of C_1 to C_{10} straight chain or branched hydrocarbon,

 R^1 to R^5 : C_1 to C_{10} alkyl group or alkenyl group,

X: O O

-CO- or -CNH-.

[0024] An example of charge control resins used in the present invention includes resins having an electrostatic build-up functional group such as carboxyl group, phenolic hydroxy group, naphtholic hydroxyl group, sulfonic acid group, amino group, and quaternary ammonium salt. When a resin containing the monomer unit represented by the above-described general formula (I) is used in a positive electrostaticity build-up toner, its charge cotrollability is particularly good. On one hand, when a resin containing the monomer unit represented by the above-described general formula (II) is used in a negative electrostaticity build-up toner, its charge cotrollability is particularly good.

[0025] An amount of a charge control resin used in the present invention depends upon a type of a binder resin, presence of an additive used as occasion demands, a method for manufacturing a toner including a dispersion method, so that it is not unitarily limited. However, such charge control resin is used within a range of from 0.1 to 10 parts by weight with respect to 100 parts by weight of a binder resin, and preferable is within a range of from 1 to 5 parts by weight. When an amount is less than 0.1 part by weight, a rising edge of electrification is insufficient, so

that it is not practical. On the other hand, when an amount is more than 10 parts by weight, electrostatic build-up property becomes excessive, whereby an electrostatic attraction force increases, and it results in decrease in fluidity of a developing agent, decrease in an image concentration, and hindrance of fixing property of a toner.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-305489

(43)公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号		FI					
G 0 3 G	9/097			G 0	3 G	9/08		3 4 4	
	9/08								
	9/087							3 2 1	
	9/113					9/10		352	
								361	
			審査請求	未請求	請求	項の数7	FD	(全 12 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	•	特願平10-131048		(71)	出願人	000006	5747		
() <u> </u>		1442 1		(1.17)			社リコ・	_	
(22)出願日		平成10年(1998) 4月24日		東京都大田区中馬込1丁目3番6号					
		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •		(72)	発明者	渡辺	和人		
						東京都	大田区	中馬込1丁目	3番6号 株式
						会社リ	コー内		
				(72)	発明者	岩本	康敬		
						東京都	大田区	中馬込1丁目	3番6号 株式
						会社リ	コー内		
				(74)	代理人	弁理士	池浦	敏明 (外	1名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー及びそれを用いた2成分現像剤

(57)【要約】

【課題】 帯電の立ち上がり性がよく、連続使用時においても、地汚れやトナー飛散がなく、荷電制御剤によるキャリア汚染が少なく、また、キャリア被覆層の剥がれ・導電性微粉末の離脱がないため摩擦帯電が安定で、経時使用後においても、初期画像と同等の忠実度の高い画像の得られる2成分現像剤を提供すること。

【解決手段】 荷電制御剤が帯電性の官能基を有する樹脂であり、しかもバインダー樹脂と荷電制御樹脂の150℃における貯蔵弾性率に0.5以上の差異があるか、又は(及び)同温度における損失弾性率の差(絶対値)が0.5以下であるトナーを使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂、着色剤及び荷電制御剤 を主成分とするトナーにおいて、荷電制御剤が帯電性の 官能基を有する樹脂であり、しかもバインダー樹脂と荷* * 電制御剤の150℃における貯蔵弾性率G′に、下記式 (1)の関係があることを特徴とする静電荷像現像用ト ナー。

【数1】

$$L \circ g_{10}(G'_{8}) - L \circ g_{10}(G'_{c}) \ge 0.5$$
 (1)

(但し、式中

G'。: 150 ℃におけるバインダー樹脂の貯蔵弾性率 G'。: 150 ℃における荷電制御剤の貯蔵弾性率 を表す。)

※官能基を有する樹脂であり、しかもバインダー樹脂と荷電制御剤の150℃における損失弾性率G″に、下記式(2)の関係があることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 バインダー樹脂、着色剤及び荷電制御剤 10 【数2】を主成分とするトナーにおいて、荷電制御剤が帯電性の※

$$| L \circ g_{10}(G''_{8}) - L \circ g_{10}(G''_{c}) | \le 0.5$$
 (2)

(但し、式中

 $G''_{\mathfrak{s}}: 150$ °C におけるバインダー樹脂の損失弾性率 $G''_{\mathfrak{c}}: 150$ °C における荷電制御剤の損失弾性率を表 $\mathfrak{d}_{\mathfrak{s}}$)

9。/ 【請求項3】 バインダー樹脂、着色剤及び荷電制御剤 ままばひしまえます。 において、 芸種制御剤が豊原性の ★官能基を有する樹脂であり、しかもバインダー樹脂と荷電制御剤の150℃における貯蔵弾性率G′及び損失弾性率G″が、下記式(1)及び(2)の関係を同時に満たすことを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【数1】

を主成分とするトナーにおいて、荷電制御剤が帯電性の★

$$L \circ g_{10}(G'_{8}) - L \circ g_{10}(G'_{c}) \ge 0.5$$
 (1)

【数2】

$$| L \circ g_{10}(G''_{8}) - L \circ g_{10}(G''_{6}) | \le 0.5$$
 (2)

(但し、G´。、G´。、G´。及びG´。は前記と同じ弾 riangleの官能基を有する樹脂が、下記一般式(Γ)に示すモノ 性率を表す。) riangle マー単位を含むものである静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 請求項1~3のいずれかに記載の帯電性☆

【化1】

(式中、R¹~R⁵、X及びA^eは、それぞれ以下のものを表す。

 $R^1: H又はC_1 \sim C_3 のアルキル基、$

R²: C₁~C₁₀の直鎖又は分岐状の炭化水素からなる連結部、

 $R^3 \sim R^5$: $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基又はアルケニル基、

【請求項5】 請求項1~3のいずれかに記載の帯電性の官能基を有する樹脂が、下記一般式(II)に示すモノ

マー単位を含むものである静電荷像現像用トナー。

【化2】

·×



【請求項6】 キャリアと請求項1~5のいずれかに記載のトナーとからなることを特徴とする静電荷像現像用2成分現像剤。

【請求項7】 請求項6記載の2成分現像剤において、キャリアがシリコーン樹脂被覆層を有し、しかも該シリコーン樹脂被覆層に導電性微粉末とシランカップリング剤とが含有されてなる静電荷像現像用2成分現像剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電 印刷法などに用いられる静電荷像現像用トナー及びそれ を用いた静電荷像現像用2成分現像剤に関する。

[0002]

【従来の技術】従来から、特開昭61-147261号 公報に開示されているように静電荷像をトナーを用いて 現像する方法は大別して、トナーとキャリアとが混合されてなるいわゆる二成分現像剤を用いる方法と、キャリアと混合されずにトナー単独で用いられる一成分現像剤 30 を用いる方法とがある。

【0003】二成分現像剤は、トナーとキャリアとを撹拌摩擦することにより、各々を互いに異なる極性に帯電せしめ、この帯電したトナーにより反対極性を有する静電荷像が可視化されるものであり、トナーとキャリアの種類により、鉄粉キャリアを用いるマグネットブラシ法、ビーズキャリアを用いるカスケード法、ファーブラシ法等がある。

【0004】トナーとしては、天然樹脂あるいは合成樹脂からなる結着樹脂に、カーボンブラック等の着色剤を40分散させた微粉末が用いられている。例えば、ボリスチレン等の結着樹脂中に、着色剤を分散させたものを1~30μm程度に微粉砕した粒子がトナーとして用いられている。また、これらの成分に更にマグネタイト等の磁性材料を含有せしめたものは磁性トナーとして用いられる。トナーは、現像される静電荷像の極性に応じて、正又は負の電荷が保有せしめられる。トナーに電荷を保有せしめるためには、トナーの成分である樹脂の摩擦帯電性を利用することもできるが、この方法ではトナーの帯電性が小さいので、現像によって得られる画像はカブリ50

易く、不鮮明なものとなる。そこで、所望の摩擦帯電性をトナーに付与するために、帯電性を付与する染料、顔料、あるいは荷電制御剤なるものを添加することが行なわれている。一成分現像剤の場合、ブレードの如き部材との接触により速やかに所望の帯電量に達する事が必要であり、また、特に二成分現像剤の場合、現像剤中のトナーが消費され、新たに補給されたトナーがキャリアとの摩擦帯電により、素早く所望の帯電量に達する必要がある。

【0005】従来、正極性荷電制御剤としては、ニグロ シン、脂肪酸変成ニグロシン、アミン、アンモニウム化 合物、ホスホニウム化合物、ピリジニウム化合物が挙げ られ、負極性荷電制御剤としては、Co、Ni、Cr、 Zn、Fe等の金属錯体類、金属塩類、スルホン化した 銅フタロシアニン顔料等があるが、これらの化合物は構 造が複雑で性質が一定せず、安定性に乏しい。更に、熱 混練時に分解、機械的衝撃、摩擦、温湿度条件の変化な どにより分解又は変質し易く、荷電制御性が低下する現 象を起こし易い。また更に、環境により帯電性が変化す るものが多い。また、上記金属錯体類、金属塩類には、 有害な重金属を含有しているものがあり、廃棄された場 合、環境への影響が懸念される。有害な重金属を含有し ない荷電制御剤としては、モノアゾ染料のFe錯体や、 サリチル酸のFe、Al錯体等があるが、これらの荷電 制御剤は十分な荷電制御性を有しているとは言い難い。 【0006】これらの荷電制御剤を一成分現像剤に用い た場合、ブレードの如き帯電付与部材を荷電制御剤で汚 染し、そのため所望の帯電量が得られないという問題点 があり、更にこれらの荷電制御剤を二成分現像剤用トナ ーに用いた場合、該荷電制御剤はバインダーレジンに不 溶であるため、機械的衝撃によりトナー表面からキャリ ア表面に移行し、現像剤中のキャリアが汚染され、現像 剤の帯電量低下をもたらすという問題点を有する。

【0007】バインダー樹脂との相溶性が比較的良好で、キャリアを汚染することの少ない荷電制御剤として、特開平6-43685号、特開昭63-184762号、特開昭63-60458号各公報に示される、シリコーン樹脂骨格やスチレン/アクリル系の樹脂骨格に

帯電性の官能基を付加した樹脂系荷電制御剤、いわゆる 荷電制御樹脂が示されている。これらの荷電制御樹脂の 問題点として、十分な帯電量が得られないか、得られて も帯電の立ち上がり特性に劣る、あるいは経時において トナー表面から脱離した荷電制御樹脂の一部が現像剤中 に蓄積され、現像剤の帯電量低下を生ずるという点が挙 げられる。

【0008】二成分乾式現像剤は、比較的大きな粒子表 面上に微小なトナー粒子が、両粒子の摩擦により発生し た電気力により保持されており、静電潜像に近接する と、静電潜像が形成する電界によるトナー粒子に対する 潜像方向への吸引力が、トナー粒子とキャリア粒子間の 結合力に打ち勝って、トナー粒子は静電潜像上に吸引付 着されて静電潜像が可視化されるものである。そして、 現像剤は現像によって消費されたトナーを補充しながら 反復使用されるため、キャリアは長期間の使用中、常に トナー粒子を所望する極性で、且つ充分な帯電量に摩擦 帯電しなければならない。しかし従来の現像剤は、粒子 間の衝突、又は粒子と現像機械との衝突等の機械的衝 突、又はこれらの作用による発熱でキャリア表面上にト ナー膜が形成され、いわゆるスペント化が生じ、キャリ アの帯電特性が使用時間と共に低下し、現像剤全体を取 り替える必要が生じる。

【0009】このようなスペント化を防止するために、 従来からキャリア表面に種々の樹脂を被覆する方法が提 案されているが、未だに満足のゆくものは得られていな い。例えばスチレンーメタクリレート共重合体、スチレ ン重合体等の樹脂で被覆されたキャリアは、帯電特性は 優れているが、表面の臨界表面張力が比較的高く、繰り 返し複写するうちにやはりスペント化が起こるため現像 30 剤としての寿命があまり長くなかった。

【0010】これに対して、低表面張力を有するシリコ ーン樹脂を被覆したキャリアが提案されているが、シリ コーン樹脂は機械的強度が弱いために、例えば高速複写 機のような強い撹拌や、現像部内での長時間の撹拌によ り、キャリア粒子が現像部内部壁や感光体表面に衝突し たり、又は粒子同士が衝突すると、シリコーン樹脂被覆 層が時間ともに摩損・剥離して、摩擦帯電がトナーとシ リコーン樹脂間の帯電から、トナーとキャリア核粒子間 の帯電に変化するため、現像剤の帯電量が一定に保て ず、画像品質が低下するという問題があった。また、キ ャリア粒子をシリコーン樹脂で被覆するとシリコーン樹 脂自体の電気抵抗が高いため、現像剤として用いた場合 エッジ現象や電荷の蓄積現象によって画像品質が劣ると いう欠点があった。

 $L \circ g_{10}(G'_{b}) - L \circ g_{10}(G'_{c}) \ge 0.5$

(但し、式中

G′。: 150°Cにおけるバインダー樹脂の貯蔵弾性率 G′c:150℃における荷電制御剤の貯蔵弾性率 を表す。)

*【0011】 このような被覆キャリアの欠点は被覆層に 導電性物質を分散させることにより改良することができ る。即ち、キャリアにある程度の導電性が与えられると キャリアが現像電極として作用し、現像電極と現像され

る感光体の表面が非常に密接した状態で現像が行われる ために、線部はいうまでもなく大面積の黒部であっても

原稿どおり忠実に再現される。

【0012】従来このような導電性材料としては、カー ボン、酸化スズ等が用いられているが、このような導電 性材料をキャリアの被覆層に分散させた場合、次のよう な欠点が生じた。一般にトナーとキャリアは両者が接触 することにより帯電する。この場合、キャリアの電気抵 抗が小さくなると、トナーに発生した電荷はキャリアを 通して減衰してしまい、帯電量を維持できない。また、 経時の使用により導電性材料が被覆層から離脱してしま い、帯電量が変化してしまうという問題があった。この 問題を解決するために、特開昭62-182759号公 報では、カーボンをアミノシラン、アミノ変性シリコー ンオイル等で処理することによって改良しているが、処 20 理工程が増えるためにコストが高くなることが問題であ った。

[0013]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技 術の実情に鑑みてなされたものであって、その目的は帯 電の立ち上がり性がよく、連続使用時においても、地汚 れやトナー飛散がなく、摩擦帯電が安定で、経時使用後 においても、初期画像と同等の忠実度の高い画像の得ら れる2成分現像剤を提供することである。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討 を重ねた結果、バインダー樹脂と荷電制御樹脂の150 ℃における貯蔵弾性率に一定の差異がある場合、帯電の 立ち上がりが速く、且つ経時において、現像剤の帯電量 低下の少ないトナーが得られることを見いだした。これ は、バインダー樹脂と荷電制御樹脂の相溶性が劣る場 合、荷電制御剤が海島構造状に分散するのに対し、両者 の溶融混練時における貯蔵弾性率に一定の差異があっ て、バインダー樹脂側の弾性が高い場合、荷電制御樹脂 の島構造に強い混練シェアが作用し、荷電制御樹脂がよ り均一に分散しているためと考えられる。上記関係をよ り具体的に示すと、以下の様に表現される。バインダー 樹脂と、帯電性の官能基を有する樹脂からなる荷電制御 剤の150℃における貯蔵弾性率G′が下記式(1)の 関係を満たす。

【数1】

(1)

【0015】次に、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結 果、バインダー樹脂と荷電制御樹脂の150℃における 損失弾性率の差異が少ない場合、十分な帯電量を有し、

50 帯電量分布がシャープで、連続複写時のカブリの少ない

トナーが得られることを見いだした。これは、溶融混練 時のバインダー樹脂と荷電制御剤の粘性に差異がある場 合、両者の均一分散を阻害しているためと考えられる。 上記関係をより具体的に示すと、以下の様に表現され *

* る。バインダー樹脂と、帯電性の官能基を有する樹脂か らなる荷電制御剤の150°Cにおける損失弾性率G″が 以下の関係式を満たす。 【数2】

$$|L \circ g_{10}(G''_{b}) - L \circ g_{10}(G''_{c})| \le 0.5$$
 (2)

(但し、式中

G″ 1:150°Cにおけるバインダー樹脂の損失弾性率 G" c: 150℃における荷電制御剤の損失弾性率 を表す。)

※弾性率G″が下記式(1)及び(2)の関係を同時に満 たすことにより、帯電の立ち上がりが極めて良好で、経 時における現像剤の帯電量低下が極めて少ないトナーが 得られることを見いだした。

【0016】更に、本発明者らは、バインダー樹脂と荷 10 【数1】 電制御樹脂の150℃における貯蔵弾性率G′及び損失※

$$L \circ g_{10}(G'_{8}) - L \circ g_{10}(G'_{c}) \ge 0.5$$
 (1)

【数2】

$$|L \circ g_{10}(G''_{B}) - L \circ g_{10}(G''_{C})| \le 0.5$$
 (2)

(但し、G'。、G'。、G"。及びG"。は前記と同じ弾 ★いためと考えられる。 性率を表す。)

これは、荷電制御樹脂が微分散し、且つバインダー樹脂 との相溶性に優れるため、初期において十分な帯電量が 得られるだけでなく、トナー表面からの脱離も生じにく★

【0017】更に、前記荷電制御樹脂の帯電性官能基 が、下記一般式(1)に示すモノマー単位である場合、 良好な正帯電性トナーが得られる。

【化1】

$$\begin{array}{ccc}
R^{1} \\
\downarrow C H_{z} - C \\
\downarrow & \downarrow & \downarrow \\
X - R^{z} - N^{\Phi} - R^{4} \cdot A^{\Phi} \\
\downarrow & \downarrow \\
R^{5}
\end{array} (1)$$

(式中、 $R^1 \sim R^5$ 、X及び A^{Θ} は、それぞれ以下のものを表す。

 $R^1: H又はC_1 \sim C_3 のアルキル基、$

R²: C₁~C₁₀の直鎖又は分岐状の炭化水素からなる連結部、

R³~R⁵:C₁~C₁₀のアルキル基又はアルケニル基、

【0018】また、更に、前記荷電制御樹脂の帯電性官 ☆合、良好な負帯電性トナーが得られる。 能基が下記一般式 (II) に示すモノマー単位である場 ☆ 【化2】

$$\begin{cases}
R^1 \\
CH_2-C
\end{cases}$$

$$X-R^2-SO_3^{\Theta} \cdot H$$
(II)

(式中、R1、R2及びXは、それぞれ以下のものを表す。

R¹: H又はC1~C3のアルキル基、

R²: C₁~C₁₀の直鎖又は分岐状の炭化水素からなる連結部、

【0019】更に、キャリアと上記トナーとからなる2~50 成分現像剤とすることで、帯電の立ち上がりが極めて良

好で、経時における帯電量低下が極めて少ない電子写真 用2成分現像剤が得られる。

【0020】更に、キャリアと上記トナーとからなる2 成分現像剤において、キャリアがシリコーン樹脂被覆層 を有し、しかも該キャリアのシリコーン樹脂被覆層に導 電性微粉末とシランカップリング剤とが含有されてなる ことにより、耐久性があり、エッジ現象や電荷の蓄積現 象による画像品質の劣化がなく、経時使用においても安 定した摩擦帯電性を発揮する電子写真用2成分現像剤が 得られる。また、本発明は核体粒子表面に導電性微粉末 10 とシランカップリング剤を含有したシリコーン樹脂で被 覆することにより、従来のシリコーン樹脂被覆キャリア の有している利点を同様に維持し、キャリアに導電性を 付与することにより、キャリアへの電荷の蓄積現象と被 覆層の剥がれ・導電性微粉末の脱離を効果的に抑止する ものである。

【0021】なお、本発明における樹脂の貯蔵弾性率、 損失弾性率は、レオメトリック社製DYNAMIC S PECTROMETER RDS-7700を用いて、 試料を200℃、周波数100rad/sec、歪量1 %で10分間せん断を行った後、徐々に温度を下げ、8 0℃まで測定することにより、150℃における貯蔵弾 性率及び損失弾性率を求めたものである。

[0022]

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳しく 説明する。本発明で使用されるバインダー樹脂として は、第一にポリエステル樹脂が挙げられる。ポリエステ ル樹脂としては、アルコールとカルボン酸との縮重合に よって得られる公知のポリエステルが全て使用可能であ ル、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、 1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレング リコール、1,4-プロピレングリコール、ネオペンチ ルグリコール、1、4-ブテンジオールなどのジオール 類、1、4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサ ン、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポ リオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロ ピレン化ビスフェノールAなどのエーテル化ビスフェノ ール類、これらを炭素数3~22の飽和若しくは不飽和 他の二価のアルコール単量体、ソルビトール、1,2, 3,6-ヘキサンテトロール、1,4-サルビタン、ペ ンタエスリトール、ジベンタエスリトール、トリベンタ エスリトール、蔗糖、1,2,4-ブタントリオール、 1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメタロ ールプロパン、1、3、5-トリヒドロキシメチルベン ゼン等の三価以上の多価アルコール単量体を挙げること

れるカルボン酸としては、例えばパルミチン酸、ステア リン酸、オレイン酸などのモノカルボン酸、マレイン 酸、フマール酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン 酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタ ル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピ ン酸、セバチン酸、マロン酸、これらを炭素数3~22 の飽和若しくは不飽和の炭化水素基で置換した二価の有 機酸単量体、これらの酸の無水物、低級アルキルエステ ルとリノレイン酸の二量体、その他の二価の有機酸単量 体、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5 -ベンゼントリカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサ ントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボ ン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2. 4-ブタントリカルボン酸、1.2.5-ヘキサン トリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル -2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレン カルボキシル) メタン、1、2、7、8-オクタンテト ラカルボン酸エンボール三量体酸、これらの酸の無水物 等の三価以上の多価カルボン酸単量体を挙げることがで きるが、特に、低温定着性、耐ホットオフセット性に優 れたポリエステル樹脂として、主成分が(a)ポリカル ボン酸成分と(b)ポリオール成分を構成単位としたポ リエステル樹脂であり、(b)ポリオール成分の少なく とも一部がノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキ レンエーテル (b 1) であるポリエステルが挙げられ

【0023】また、本発明に使用されるポリエステル以 外のバインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリーp -クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン る。例えばアルコールとしては、ボリエチレングリコー 30 及びその置換体の単重合体;スチレンーpークロロスチ レン共重合体、スチレンープロビレン共重合体、スチレ ン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタ リン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、 スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアク リル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル 共重合体、スチレンーメタクリル酸メチル共重合体、ス チレンーメタクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタ クリル酸ブチル共重合体、スチレン-α-クロルメタク リル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共 の炭化水素基で置換した二価のアルコール単量体、その 40 重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチ レンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重 合体、スチレンーアクリロニトリルーインデン共重合 体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイ ン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体;ポリ メチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポ リ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプ ロピレン、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、 ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、 変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素 ができる。また、ポリエステル樹脂を得るために用いら 50 樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィ

ンワックス、ポリオレフィン(低分子量ポリエチレン、 低分子量ポリプロピレン、酸化ポリエチレン、ポリ4弗 化エチレンなど)、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、 スチレンーブタジエン共重合体(モノマー比5~30: 95~70)、オレフィン共重合体(エチレン-アクリ ル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合 体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーメタ クリル酸エステル共重合体、エチレン-塩化ビニル共重 合体、エチレン一酢酸ビニル共重合体、アイオノマー樹 脂)、ポリビニルピロリドン樹脂等が挙げられ、単独あ 10 るいは混合して使用できる。

【0024】本発明における荷電制御樹脂としては、カ ルボキシル基、フェノール性水酸基、ナフトール性水酸 基、スルホン酸基、アミノ基、4級アンモニウム塩等の 帯電性官能基を有する樹脂が挙げられるが、特に前記-般式(I)で示されるモノマー単位を含む樹脂を正帯電 性トナー中に用いた場合、荷電制御性が良好である。ま た、前記一般式(II)で示されるモノマー単位を含む樹 脂を負帯電性トナー中に用いた場合、荷電制御性が良好 である。

【0025】本発明において使用される荷電制御樹脂の 使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用さ れる添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法に よって決定されるもので、一義的に限定されるものでは ないが、バインダー樹脂100重量部に対して、0.1 ~10重量部の範囲で用いられる。好ましくは、1~5 重量部の範囲がよい。0.1重量部未満では、帯電立ち 上がり性が不足し実用的でない。また、10重量部を越 える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、キャリアとの 静電的吸引力の増大のため、現像剤の流動性低下や、画 像濃度の低下を招いたり、トナーの定着特性を阻害す

【0026】本発明に使用される着色剤としては、カー ボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシ。 ン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタ ロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6 G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キ ナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、ト リアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、染顔 料など、従来公知のいかなる染顔料をも単独あるいは混 40 される。被覆層中に分散される導電性微粉末は、0.0 合して使用し得る。

【0027】本発明のトナーは更に磁性材料を含有さ せ、磁性トナーとしても使用し得る。本発明の磁性トナ ー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマ タイト、フェライト等の酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケ ルのような金属あるいはこれら金属のアルミニウム、コ バルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモ ン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、 マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム のような金属の合金及びその混合物などが挙げられる。

これらの強磁性体は平均粒径が0.1~2μm程度のも のが望ましく、トナー中に含有させる量としては、樹脂 成分100重量部に対し約20~200重量部、特に好 ましくは樹脂成分100重量部に対し40~150重量

【0028】また、本発明トナーは、必要に応じて添加 物を混合してもよい。添加物としては、例えば四フッ化 エチレン樹脂、ステアリン酸亜鉛のごとき滑剤あるいは 酸化セリウム、炭化ケイ素等の研磨剤、あるいは例えば コロイダルシリカ、酸化アルミニウムなどの流動性付与 剤、ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラッ ク、酸化スズ等の導電性付与剤、あるいは低分子量ポリ オレフィンなどの定着助剤等がある。

【0029】本発明において、シリコーン樹脂で被覆す るキャリア核体粒子としては、従来より公知のものでよ く、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属; マグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの合金や化 合物: ガラスビーズ等が挙げられる。 これら核体粒子の 平均粒径は通常10~1000μm、好ましくは30~ 20 500μmである。なお、シリコーン樹脂の使用量とし ては、通常キャリア核体粒子に対して1~10重量%で ある。

【0030】本発明で用いられるシリコーン樹脂として は、従来より知られるいずれのシリコーン樹脂であって もよく、例えば、市販品として入手できる信越シリコー ン社製のKR261、KR275、KR280、KR2 82、KR285、KR251、KR155、KR22 0, KR201, KR204, KR206, SA-4, ES1001, ES1001N, ES1002T, KR 3093や東レダウコーニングシリコーン社製のSR2 100, SR2101, SR2107, SR2110, SR2108, SR2109, SR2115, SR24 00, SR2410, SR2411, SH805, SH 806A、SH804等が用いられる。

【0031】シリコーン樹脂層の形成法としては、従来 と同様、キャリア核体粒子の表面に噴霧法、浸漬法等の 手段でシリコーン樹脂を塗布すればよい。被覆層組成物 は、シリコーン樹脂溶液中に導電性微粉末とシランカッ ブリング剤を添加して、適宜のミキサーで分散して調製 1~5.0μm程度の粒径のものが好ましく、シリコー ン樹脂100重量部に対して0.01~30重量部添加 されることが好ましく、更には0.1~20重量部が好 ましい。導電性微粉末としては従来より公知のカーボン ブラックでよく、コンタクトブラック、ファーネスブラ ック、サーマルブラックが挙げられる。

【0032】シランカップリング剤としては、

X - Si(OR)

なる式で表される化合物であり、Xは有機質と反応する 50 官能基で、Rは加水分解可能な基である。負帯電性トナ



14

ー用キャリアとしては、特にアミノ基を有するアミノシランカップリング剤が望ましい。これらのシランカップリング剤は、シリコーン樹脂100重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは0.2~5重量部添加するのが良い。シランカップリング剤の例としては、ャークロロプロピルトリメトキシシラン、ァー(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、ィー(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、ィーアニリノプロピルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド等が挙げられる。

*【0033】本発明におけるバインダー樹脂及び荷電制御樹脂の貯蔵弾性率、損失弾性率は、樹脂の重合条件、モノマー組成等により容易に制御可能だが、あらゆる樹脂に共通する一般則の如きものは無く、適宜調整するのが望ましい。

[0034]

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明 するが、本発明はこれらに限定されるものではない。な お、以下に示す部はいずれも重量基準である。

10 [0035]

〈ポリエステル樹脂の製造〉

ポリエステル樹脂A

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン700gフマル酸130gn-ドデセニル無水コハク酸53.4gハイドロキノン0.1g

以上をガラス製フラスコに入れ、マントルヒーター中で 230℃に昇温し、窒素気流中で撹拌しつつ反応させ 26 た。更に、無水トリメリット酸63.5gを加え約8. 5時間反応させ、酸価が4.0になった時点で、反応を 終了し、軟化点118℃のポリエステル樹脂Aを得た。※

※ この樹脂の150℃における貯蔵弾性率G′、損失弾性
 20 率G″を測定したところ、Log₁₀(G′₅)=4.6、
 Log₁₀(G″₅)=4.7であった。
 【0036】

ポリエステル樹脂B

ポリオキシプロピレン(2)-2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)

プロパン 650g フマル酸 120g

イソドセニル無水コハク酸 53.4g

以上をポリエステルAと同様に220℃で反応させた。 ★弾性率G″を測定したところ、Log10(G′s)=4. 更に、無水トリメリット酸79.0g加え、200℃で 30 8、Log10(G″s)=4.0であった。 反応させ、軟化点119℃のポリエステル樹脂Bを得 【0037】

た。この樹脂の150°Cにおける貯蔵弾性率G′、損失★

ポリエステル樹脂C

ポリオキシプロビレン(3,1)-2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン940gノボラック型フェノールのポリオキシアルキレンエーテル60gテレフタル酸376gジブチルチンオキサイド0.3g

[0038]

以上をポリエステルAと同様に230 \mathbb{C} で反応させ、軟 \triangle 定したところ、 $\mathbf{Log_{10}}(\mathbf{G'_8})=4$. 8、 \mathbf{Log} 化点 115 \mathbb{C} のポリエステル樹脂Cを得た。この樹脂の $\mathbf{40}_{10}(\mathbf{G''_8})=4$. 2 であった。

150℃における貯蔵弾性率G″、損失弾性率G″を測☆

ポリエステル樹脂D

ポリオキシプロビレン(2,2)-2,2-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン600gノボラック型フェノールのポリオキシアルキレンエーテル400gイソフタル酸392gジブチルチンオキサイド0.3g

以上をポリエステルAと同様に230℃で反応させ、軟 化点120℃のポリエステル樹脂 Dを得た。この樹脂の 定したところ、 $Log_{10}(G'_{b})=4.7$ 、 $Log_{10}(G'_{b})=3.8$ であった。

150℃における貯蔵弾性率G′、損失弾性率G″を測 50 【0039】〈荷電制御剤の製造〉荷電制御剤A-1~

3は、公知の方法により重合したオルガノポリシロキサ ン樹脂に、帯電性官能基を有するモノマー単位を結合さ せて作成した。

【 0 0 4 0 】荷電制御剤A - 1

オルガノポリシロキサン樹脂及びN-(2-アミノエチ ル) -3-アミノプロビルジメトキシシランを加熱環流 せしめて反応させて得たN-(2-アミノエチル)-3 - アミノプロピル基結合オルガノポリシロキサン樹脂。 この荷電制御樹脂の150°Cにおける貯蔵弾性率G′、 損失弾性率G"を測定したところ、Log10(G'c)=

4. 0, $L \circ g_{10}(G''_{c}) = 4$. 0 $C \circ g_{10}(G''_{c}) = 4$

荷電制御剤B-1

スチレン t - ブチルメタクリレート

メタクリロイロロキシエチル (ジエチル) (メチル)

アンモニウムバラトルエンスルホン酸塩

上記より構成される重量平均分子量8,000の共重合 $\times Log_{10}(G'_{c}) = 4.0, Log_{10}(G''_{c}) = 4.0$ 体。 * [0044]

荷電制御剤 B-2

スチレン

95部

メチルメタクリレート

5部

メタクリロイロロキシエチル (ジエチル) (メチル)

アンモニウムバラトルエンスルホン酸塩

5部

上記より構成される重量平均分子量8,500の共重合 ★Log10(G'c)=4.3、Log10(G"c)=4.4 [0045] 体。

荷電制御剤B-3

スチレン

90部

メタクリロイロロキシエチル (ジエチル) (メチル)

アンモニウムパラトルエンスルホン酸塩

1 0 部

上記より構成される重量平均分子量9, 300の共重合 30☆Log10(G'c)=4.6、Log10(G"c)=4.1 体。 [0046]

荷電制御剤 B-4

スチレン

90部

メタクリロイロロキシエチル (ジエチル) (メチル)

アンモニウムパラトルエンスルホン酸塩

10部

 $igsplus Log_{10}(G'_{c}) = 4.7, Log_{10}(G''_{c}) = 4.4$ 上記より構成される重量平均分子量7,600の共重合 体。 [0047]

荷電制御剤 B-5

スチレン

95部

5部

2-アクリルアミド-3-メチルプロパンスルホン酸 上記より構成される重量平均分子量8,000の共重合 *コーン樹脂を被覆層に有するキャリアの製造例を示す。

5部

体。 これらは、公知の手段により行なうことができる。 $Log_{10}(G'_{c})=3.6$, $Log_{10}(G''_{c})=4.3$ [0049]

【0048】〈キャリアの製造〉以下にいくつかのシリ*

キャリアA

被覆層形成液の組成

シリコーン樹脂(KR206:信越シリコーン社製)

100部

カーボンブラック(#44:三菱化成工業社製)

3.5部

上記処方をホモミキサーで30分間分散して被覆層形成 50 液を調製した。この被覆層形成液を、平均粒径100μ

*【0041】荷電制御剤A-2

荷電制御剤A-1と同様にして得た8-フェニル-4. 7-ジアザオクチル基結合オルガノポリシロキサン樹

脂。 $Log_{10}(G'_{c})=4.6$, $Log_{10}(G''_{c})=4.$

【0042】荷電制御剤A-3 荷電制御剤A-1と同様にして得た3-クロロプロピル

基結合オルガノポリシロキサン樹脂。 Log18(G'c)

= 3.7, Log₁₀(G"_c)=3.8

10 [0043]

5部

95部

5部

(10)

*下記に示す各成分とトルエン100部を混合し、ホモミ

キサーで30分間分散して被覆層形成液を調製した。

mの球状フェライト1000部の表面に、流動床型塗布 装置を用いて被覆層を形成し、キャリアAを得た。

【0050】キャリアB~D

* [0051]

キャリアB

シリコーン樹脂

(SR2400: 東レダウコーニングシリコーン社製)

100部

カーボンブラック

(ケッチェンブラック:ライオンアクゾ社製)

1.5部

γ - クロロプロピルトリメトキシシラン

(SZ6083: 東レダウコーニングシリコーン社製)

0.3部

[0052]

キャリアC

シリコーン樹脂(KR206:信越シリコーン社製) カーボンブラック(#44:三菱化成工業社製)

100部 1部

γ - クロロプロピルトリメトキシシラン

(SZ6083: 東レダウコーニングシリコーン社製)

0.3部

[0053]

キャリアD

シリコーン樹脂(KR206:信越シリコーン社製)

100部 1.5部

カーボンブラック (#44:三菱化成工業社製)

ジメトキシシラン(SH6020:

東レダウコーニングシリコーン社製)

0.4部

【0054】この被覆層形成液を、平均粒径70μmの 球状フェライト1000部の表面に、流動床型塗布装置 を用いて被覆層を形成し、キャリアB、C、Dを得た。 【0055】得られたポリエステル樹脂や荷電制御剤を 用いてトナーを調製し、更に得られたキャリアを用いて 2成分現像剤を調製し、それらについて次の項目の評価 を行った。

①画像試験(カブリ)

※②現像剤寿命

【0056】〈画像試験〉カブリの発生は、連続複写時 100枚中の最悪サンプルを目視にて評価した。

【0057】〈現像剤寿命〉原稿の画像濃度1.2に対 し、コピー画像の画像濃度が、前後10枚の平均で、

1. 0以下に低下した時点で現像剤の寿命とした。

[0058] 30

Ж

実施例1

ポリエステル樹脂A カーボンブラック 荷電制御樹脂A-1

100部 10部

上記組成の混合物をヘンシェルミキサー中で十分撹拌混 合した後、ロールミルで130~140℃の温度で約3 0分間加熱溶融し、室温まで冷却後、得られた混練物を 粉砕分級し、5~20μmの粒径の黒色トナーAを得 た。トナーA 2.5部に対し、キヤリアA 97.5 部をボールミルで混合し、現像剤を得た。

【0059】次に、上記現像剤を当社製イマジオFT6 500にセットし、現像を行ったところ、良好な画像が 得られ、その画像は7万枚画像出し後も変わらなかっ た。前述した定義による現像剤の寿命は8万枚であっ た。また、トナーの帯電量をブローオフ法で測定したと とろ、初期の帯電量は-23.2 μC/gである、7万 枚ランニング後におけるトナーの帯電量は-21.1μ C/gと初期とほとんど差がなかった。また、感光体へ のトナーフィルミングもなかった。

1部 【0060】実施例2~14及び比較例1~2

以下、実施例1と同様に試験した実施例2~14及び比 較例1~2の現像剤組成、物性等を表1に、結果を表2 にまとめる。バインダー樹脂、カーボンブラック、荷電 40 制御樹脂の使用量、トナー作成条件は全て同一とした。 実施例13、14で用いた、スチレン/アクリル樹脂A 及びBは次のような構成からなる。

スチレン/アクリル樹脂A

スチレン:2-エチチルヘキシルアクリレート(80:

20)

重量平均分子量:9,000

スチレン/アクリル樹脂B

スチレン:2-エチチルヘキシルアクリレート(90: 10)

50 重量平均分子量:6,500

[0061]

* *【表1】

A 1 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7 7					2	1	A1 500 110	200 Part Com.				
バインダー樹脂 制御 雑磨Ca' 雑脂Ca' 積脂Ca' 10g(Ca') 10g(Ca				李	ベインダー	ベインダー	2000年	10000000000000000000000000000000000000				
1 ポリニステルA A-1 4.6 4.7 4.0 4.0 0.6 0.7 A 2 ポリニステルA A-1 4.6 4.7 4.6 4.3 0.0 0.4 B 3 ポリエステルA A-2 4.6 4.7 4.6 4.3 0.0 0.4 B 4 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.0 4.0 0.6 0.1 D 5 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.0 4.0 0.6 0.1 D 7 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.0 4.0 0.6 0.1 D 7 ポリエステルA B-2 4.6 4.7 4.3 4.4 0.6 0.1 F 8 ポリエステルA B-2 4.8 4.0 4.2 4.1 0.6 0.1 F 9 ポリエステルD B-2 4.8 4.2 4.2 4.1 0.6 0.1 F 10 ポリエステルD B-2 4.7 3.8 4.2 4.2 0.6 0.1 F 11 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 1 12 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.6 0.1 K 13 アクリル樹脂A A-1 4.6 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.6 0.1 K 14 プラリル樹脂B A-1 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 0.8 M 15 プリル樹脂B A-1 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 N 16 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 17 プリル樹脂B A-1 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 N 18 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 19 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 19 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 10 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 10 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 10 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 10 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 10 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 10 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 10 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 11 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 11 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 11 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 11 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N			ズムングー独語	整	を を を の。"	◆聞G』	泰語 G。'	教職 の。			トナー	4+3
1 ポリエステルA A-1 4.6 4.7 4.0 0.6 0.7 A 2 ポリエステルA A-1 A A - A - A - A - A				黄脂	10g(Gz')	108(6,")		108 (Gc				
2 ポリエステルA A-1 A 3 ポリエステルA A-2 4.6 4.7 4.6 4.8 4.0 6.6 0.0 0.4 B 5 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.6 4.7 4.0 0.0 0.1 D 6 ポリエステルA B-2 4.6 4.7 4.3 4.4 0.3 0.1 E 7 ポリエステルA B-2 4.6 4.7 4.3 4.4 0.0 0.1 F 8 ポリエステルA B-2 4.8 4.2 4.2 4.4 0.6 0.1 F 9 ポリエステルA B-2 4.7 3.8 4.2 4.1 0.6 0.1 F 10 ポリエステルD B-2 4.7 3.8 4.2 4.1 0.6 0.1 F 11 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 4.0 4.0 0.6 0.1 F 12 ポリンステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 0.1 F 14 プラリル機脂A A-1 4.6 4.7 4.6 0.0 0.6 0.1		1	ijπ	1	4.6	1.1	4.0	4.0	9.6	0.1	¥	¥
3 ポリエステルA A-2 4.6 4.7 4.6 4.8 0.0 0.4 B 4 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.0 4.6 0.9 0.9 0.9 0.5 0.1 C 6 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.3 4.4 0.6 0.1 F 7 ポリエステルA B-2 4.6 4.7 4.3 4.4 0.6 0.1 F 9 ポリエステルA B-2 4.8 4.0 4.2 4.4 0.6 0.1 F 10 ポリエステルD B-2 4.8 4.0 4.2 4.1 0.6 0.1 F 11 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.6 0.1 F 13 アナンー A-1 4.6 4.7 3.5 4.0 4.0 0.6 0.5 D.5 I 14 アンンー A-1 4.6 4.7 4.6 4.7 4.0 0.6 0.6 0.6 N 14 アンンー A-1 4.6 4.7 4.0 0.0 <td< td=""><th></th><td>2</td><td>H</td><td>1</td><td>1</td><td>ı</td><td>1</td><td>ı</td><td>ı</td><td>l</td><td>V</td><td>B</td></td<>		2	H	1	1	ı	1	ı	ı	l	V	B
4 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.0 4.8 0.2 0.3 C 5 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.0 4.0 0.6 0.1 D 7 ポリエステルA B-2 4.6 4.7 4.3 4.4 0.1 E 8 ポリエステルB B-2 4.8 4.2 4.4 0.6 0.4 F 9 ポリエステルD B-2 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 1 11 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.6 0.1 K 12 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.6 1 13 プラリル樹脂A A-1 4.6 4.3 4.0 0.6 0.1 K 14 プラリル樹脂B A-1 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 N 15 ポリエステルD B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 N 16 ポリエステルD B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 N 17 プリル樹脂B A-1 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 N E: G' 差: 10g (G _s ') -10g (G _c ') G' 差: 10g (G _s ') -10g (G _c ')		က	H	1	4.6	1.1	4.6	4.3	0.0	9.4	В	В
6 ポリエステルA B-1 4.6 4.7 4.0 4.0 0.6 0.1 D 6 ポリエステルA B-2 4.6 4.7 4.3 4.4 0.1 E 8 ポリエステルB B-2 4.8 4.0 4.2 4.4 0.6 0.1 F 9 ポリエステルD B-2 4.7 3.8 4.2 4.2 0.6 0.1 G 11 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 1 12 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 1 13 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.6 4.3 1.1 0.5 J 14 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.6 4.3 1.1 0.5 J 15 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 4.0 4.0 0.6 0.1 K ステレンー 4.6 4.7 4.6 4.0 0.6 0.6 0.8 M 1 ポリエステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 N E: G' 巻: 1 o g (G _e ') - 1 o g (G _e ')		4	7	1	4.8	4.0	4.6	4.8	9.6	0.3	ပ	æ
6 ポリエステルA B-1 D 7 ポリエステルA B-2 4.6 4.7 4.8 4.4 0.6 0.1 E 8 ポリエステルB B-2 4.8 4.0 4.2 4.4 0.6 0.1 F 9 ポリエステルC B-2 4.7 3.8 4.2 4.1 0.6 0.1 G 10 ポリエステルD B-2 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 I 11 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 I 12 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 I 13 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 II 0.5 J 14 プラリル越脂B A-1 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M 15 ポリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 16 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 17 プリル越脂B A-1 4.5 3.5 4.0 4.0 0.6 M 18 ブラリル越脂B A-1 4.5 3.5 4.0 4.0 0.6 M 19 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 10 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 11 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 12 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 15 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 16 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 17 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 18 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M	獣	5	ĴΞ	1	4.6	4.7	4.0	4.0	9.0	0.7	Ω	¥
7 ポリエステルA B-2 4.6 4.7 4.8 4.4 0.1 0.1 E 9 ポリエステルB B-2 4.8 4.0 4.2 4.4 0.6 0.1 F 10 ポリエステルB B-2 4.7 3.8 4.2 4.1 0.6 0.1 G 11 ポリエステルB B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 1 12 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.6 4.3 1.1 0.5 1 13 アナレンー A-1 4.6 4.3 4.0 4.0 0.6 0.3 K 14 アケリル樹脂B A-1 4.5 3.5 4.0 4.0 0.5 0.5 M 2 ポリエステルA B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 日 ボリエステルA B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 日 ボリエステルA B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 日 ボリエステルム B-4 4.7 3.8 <th></th> <td>9</td> <td>H</td> <td>1.</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>ı</td> <td>ı</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>Ω</td> <td>O</td>		9	H	1.	1	1	ı	ı	1	1	Ω	O
8 対リエステル目 B-2 4.8 4.0 4.2 4.4 0.6 0.4 F 10 がリエステルC B-2 4.8 4.2 4.2 4.4 0.6 0.1 G 11 がリエステルD B-2 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 I 12 がリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 I 13 がリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.6 I 14 プラリル樹脂A A-1 4.6 4.3 4.0 4.0 0.6 0.3 K 15 がリエステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M 16 ブラリル樹脂B B-4 4.7 3.8 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M 17 ブリル樹脂B B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 18 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 19 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 1 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 1 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 1 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 1 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 1 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 1 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 1 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M 1 ボリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 M	摇	7	Н	1	4.6	1.1	4.8	4.4	0.3	6.2	IJ	U
9 ポリエステルC B-2 4.8 4.2 4.4 0.6 0.1 G 11 ポリエステルD B-2 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 I 12 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.6 4.3 1.1 0.6 0.9 I 13 オラレンー A-1 4.6 4.3 4.0 4.0 0.6 0.8 K 14 アクリル機器B A-1 4.5 3.5 4.0 4.0 0.6 0.5 M 2 ボリエステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M E: G' 差: 1 o g (G _F ') - 1 o g (G _F ') -1 o g (G _F ') - 1 o g (G _F ') -1 o g (G _F ') -1 o g (G _F ') -1 o g (G _F '')	_	æ	H	1	4.8	0.7	4.2	4.4	0.6	0.4	H	O
10 ポリエステルD B-2 4.7 3.8 4.2 4.2 0.6 0.4 H 11 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 I 12 ポリエステルD B-5 4.7 3.8 3.6 4.3 1.1 0.5 J 13 ステレンー 14 ブクリル樹脂A A-1 4.6 4.3 4.0 4.0 0.6 0.8 K 1 ブクリル樹脂B A-1 4.5 3.5 4.0 4.0 0.5 0.5 L 1 ポリエステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M E: G* 塾: 1 o g (G**) - 1 o g (G**) G* 塾: 1 o g (G**) - 1 o g (G**)	军	6	ポリエステルC	1	4.8	4.2	4.2	4.4	9.0	0.1	IJ	U
12 ポリエステルD A-3 4.7 3.8 3.7 3.8 1.0 0.0 I I ボリエステルD B-5 4.7 3.8 3.5 4.3 1.1 0.5 J I I A-1 4.6 4.3 4.0 4.0 0.6 0.3 K ステレンー ステレンー ステレンー I インリル樹脂 A-1 4.5 3.5 4.0 4.0 0.5 0.5 L I ボリエステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M E:G' 差: I o g (G*') - I o	-	2	=	i	4.1	eo.	4.2	4.2	0.6	0.4	Έ	O
12 ポリエステルD Bー5 4.7 3.8 3.6 4.3 1.1 0.5 J 13 ステレンー A-1 4.6 4.3 4.0 4.0 0.6 0.3 K 14 ステレンー A-1 4.5 3.5 4.0 4.0 0.5 0.5 L 1 ボリエステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M 日:G' 差: 1 og (G*) - 1 og (G*) -1 og (G*)	-	=	* 1	1 1	4.7	80.50	3.7	3.8	1.0	0.0	-	ם
18 ステレンー A-1 4.6 4.3 4.0 4.0 0.6 0.3 K 14 ステレンー A-1 4.5 3.5 4.0 4.0 0.5 0.5 L 1 ボリエステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M 2 ボリエステルA B-4 4.7 3.8 4.7 4.1 0.0 0.6 N 日:G' 強:10g(G'') - 10g(Go'') - 10g(Go''') - 10g(Go''') - 10g(Go''') - 10g(Go''') - 10g(Go'''') - 10g(Go''''') - 10g(Go''''''''''''''''''''''''''''''''''''		17	#₹ J	1	4.1	8.8	3.6	4.3	1.1	9.0	r	Д
14 スチレンー 1		8 1	スチレンー アクリル樹脂A	1	4.6	4.3	4.0	4.0	0.6	0.3	×	υ
1 ポリエステルA B-3 4.6 4.7 4.6 4.1 0.0 0.6 M 2 ポリエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.4 0.0 0.6 N 田: G* 趣: log (G*) - log (G*) - log (G*) log (G*) - log (G*) log (G*) - log (G*) log (G*) 0.6 N 0.6 N		11	スチレンー アクリル樹脂B	1	4.5	3.5	ó*\$	4.0	0.5	9.0	ы	Ų
2 対リエステルD B-4 4.7 3.8 4.7 4.4 0.0 0.6 N H:G' 強:10g (G',) - 10g (Go',) - 10	光草	1	H U		4.6	4.7	4.6	4.1	0.0	9.0	×	ပ
:G' 盘: log (G',) -log ((G' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' ' '	承	7	ポリエステルロ		4.1	eo.	4.7	1.1	0.0	.6.	z	υ
卷: 10g (G,") - 10g	1:04		差:108	(/=	108	^						
		_	趣:] 0.8	` .] 0 8	- (" o						

【0062】 【表2】

		評価機	現像剤寿命	カプリ
	1	F T 6500	8万枚	良
	2	F T 6500	12万枚	良
	3	F T 6500	10万枚	良
庚	4	F T 6500	20万枚	良
	5	F T 6500	12万枚	良
施	6	F T 6500	20万枚	良
	7	F T 6500	18万枚	極めて良
例	8	F T 6500	30万枚	極めて良
:	9.	F T 6500	30万枚	極めて良
i	10	F T 6500	30万枚	極めて良
1	11	D A 355 T	25万枚	極めて良
1	12	D A 355 T	25万枚	極めて良
	13	F T 6600	8万枚	良
	14	F T 6500	12万枚	良
比較	1	F T 6500	5万枚	×
例	2	F T 6500	6万枚	. ×

註)FT6500: リコー社製複写機 イマジオ FT6500

> DA355T:リコー社製複写機 イマジオ DA355T

[0063]

【発明の効果】請求項1の静電荷像現像用トナーは、荷 30 シランカップリング剤とが含有されてなるものとしたこ 電制御剤が帯電性の官能基を有する樹脂であり、しかも バインダー樹脂と荷電制御樹脂の150℃における貯蔵 弾性率に0.5以上の差異があるものとしたことから、 帯電の立ち上がりが速く、且つ経時において、現像剤の*

*帯電量低下の少ないトナーとなる。

【0064】請求項2の静電荷像現像用トナーは、荷電 制御剤が帯電性の官能基を有する樹脂であり、しかもバ インダー樹脂と荷電制御樹脂の150℃における損失弾 性率の差(絶対値)が0.5以下としたことから、十分 な帯電量を有し、帯電量分布がシャープで、連続複写時 のカブリの少ないトナーとなる。

【0065】請求項3の静電荷像現像用トナーは、荷電 制御剤が帯電性の官能基を有する樹脂であり、しかもバ 10 インダー樹脂と荷電制御樹脂の150℃における貯蔵弾 性率に0.5以上の差異があり、且つ同温度における損 失弾性率の差(絶対値)が0.5以下としたことから、 帯電の立ち上がりが極めて良好で、経時における現像剤 の帯電量低下が極めて少ないトナーとなる。

【0066】請求項4の静電荷像現像用トナーは、更に 前記荷電制御樹脂の帯電性官能基が、前記一般式(Ⅰ) に示すモノマー単位であるものとしたことから、良好な 正帯電性トナーとなる。

【0067】請求項5の静電荷像現像用トナーは、更に 20 前記荷電制御樹脂の帯電性官能基が、前記一般式 (II) に示すモノマー単位であるものとしたことから、良好な 負帯電性トナーとなる。

【0068】請求項6の静電荷像現像用2成分現像剤 は、前記トナーとキャリアとからなるものとしたことか ら、帯電の立ち上がりが極めて良好で、経時における帯 電量低下が極めて少ない2成分現像剤となる。

【0069】請求項7の静電荷像現像用2成分現像剤 は、前記キャリアがシリコーン樹脂被覆層を有し、しか も該キャリアのシリコーン樹脂被覆層に導電性微粉末と とから、耐久性があり、エッジ現象や電荷の蓄積現象に よる画像品質の劣化がなく、経時使用においても安定し た摩擦帯電性を発揮する2成分現像剤となる。

フロントページの続き

(51) Int.C7.5

識別記号

FΙ

G03G9/10 362